



Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Αξιοποίηση Αγρο-Διατροφικών Αποβλήτων

Μέρος IV: Χαρακτηριστικές περιπτώσεις αγρο-διατροφικών αποβλήτων

Ενότητα IV.2: Απόβλητα της οινοβιομηχανίας

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής

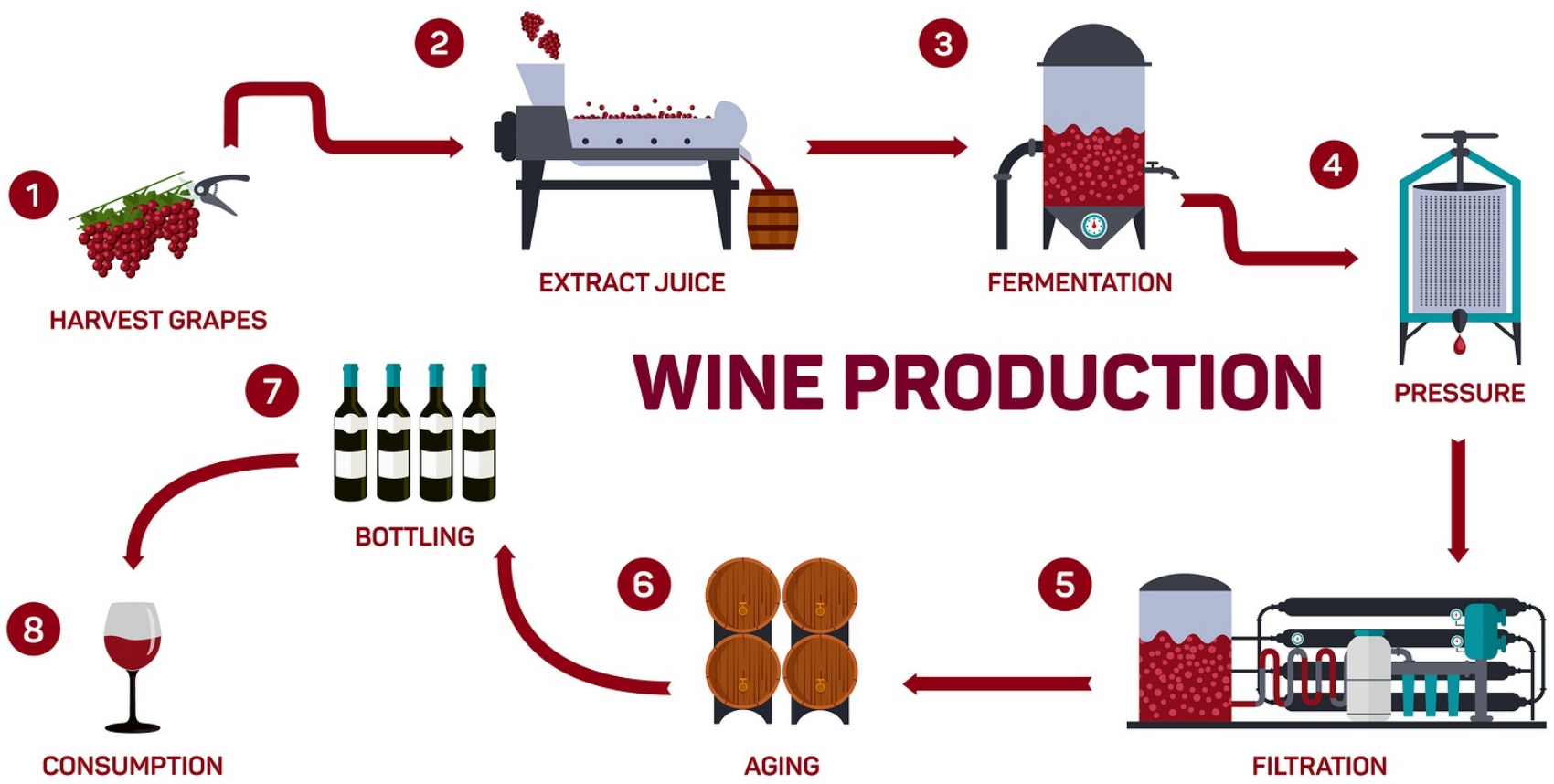
dimitrismakris@uth.gr

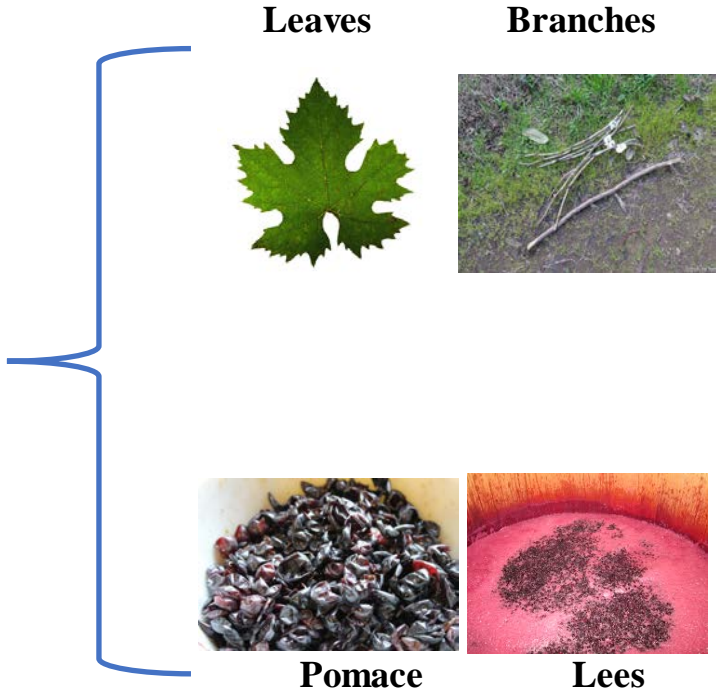
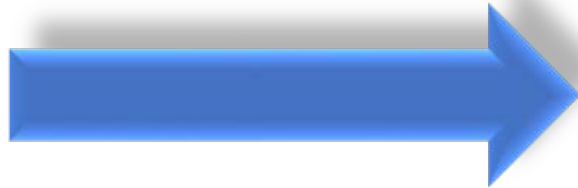
1. Εισαγωγή

Η καλλιέργεια της αμπέλου είναι μια σημαντική δραστηριότητα της παγκόσμιας αγροτικής οικονομίας, με παραγωγή η οποία ανέρχεται σε περισσότερους από 50 εκατομμύρια τόνους ετησίως, εκ των οποίων 20 ε.τ. αντιστοιχούν σε Ευρωπαίους παραγωγούς.

Από την συνολική παραγωγή σταφυλιών, περίπου το 75% χρησιμοποιείται για την παραγωγή οίνων, με την παγκόσμια παραγωγή να βρίσκεται σχεδόν στα 27 δισεκατομμύρια λίτρα ετησίως.

Η οινική παραγωγή αυξάνει κάθε χρόνο και αυτό συνεπάγεται την αυξημένη δημιουργία αμπελο-οινικών υποπροϊόντων. Τα στέμφυλα είναι το κυριότερο από αυτά και προέρχεται από τα υπολείμματα γλευκοποίησης και ζύμωσης των σταφυλιών. Αυτή η βιομάζα δημιουργείται σε μεγάλες ποσότητες σε όλες τις οινοπαραγωγικές περιοχές του πλανήτη.





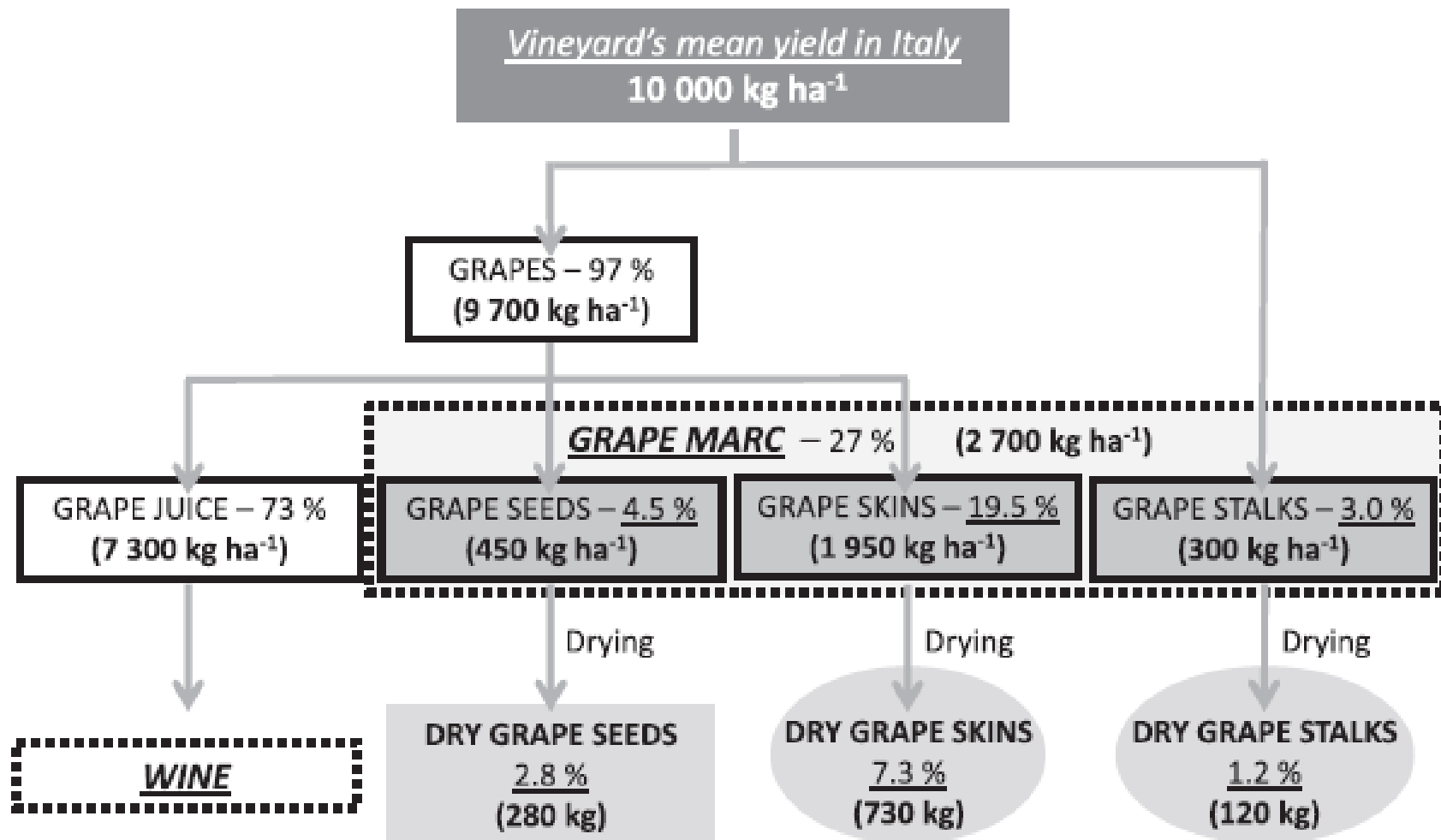
Leaves

Branches



Pomace

Lees



2. Στέμφυλα – Το κύριο υποπροϊόν οινοποίησης

Η ποσότητα των στέμφυλων που δημιουργούνται κατά την οινοποίηση εξαρτάται από την ποικιλία και την τεχνολογία οινοποίησης. Τα στέμφυλα αντιπροσωπεύουν συνήθως το 20–30% του αρχικού βάρους των σταφυλιών. Γενικά, θεωρείται ότι απαιτείται 1 kg σταφυλιών για την παραγωγή 0.75 L ερυθρού οίνου.

Στην λευκή οινοποίηση, τα στέμφυλα δεν ζυμώνονται μαζί με το γλεύκος, γι' αυτό και περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα. Όμως, σε στέμφυλα που προέρχονται από αμφοτέρες ερυθρή και λευκή οινοποίηση, υπάρχει σημαντική ποσότητα βιοδραστικών συστατικών.

Έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 70% των φαινολικών συστατικών παραμένει στα στέμφυλα μετά την επεξεργασία σταφυλιών. Επομένως, τα στέμφυλα αποτελούν μια πηγή ανάκτησης συστατικών υψηλής προστιθέμενης αξίας.

2. Στέμφυλα – Το κύριο υποπροϊόν οινοποίησης

Τα γίγαρτα και οι φλοιοί αντιπροσωπεύουν το 38–52% και 5–10% των στέμφυλων, αντίστοιχα, επί ξηρού βάρους. Τα στέμφυλα παράγονται σε μεγάλες ποσότητες μέσα σε μικρό χρονικό διάστημα και η εναπόθεσή τους αποτελεί σοβαρό περιβαλλοντικό κίνδυνο.

Γι' αυτόν τον λόγο, επιβάλλεται η αξιοποίησή τους, η οποία μπορεί να αποδώσει προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας που σχετίζονται με τα λειτουργικά τρόφιμα, τα καλλυντικά, τις φαρμακευτικές ουσίες και τα συμπληρώματα διατροφής.

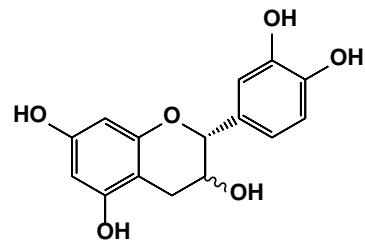
Έχει υπολογιστεί ότι η παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας από στέμφυλα μπορεί ν' αποφέρει επιπλέον κέρδος στις οινοβιομηχανίες, που ανέρχεται σε εκατοντάδες εκατομμύρια ευρώ.

3. Πολυφαινολικά αντιοξειδωτικά & χρωστικές

Τα στέμφυλα που απομένουν μετά την ζύμωση περιέχουν υψηλά επίπεδα πολυφαινολών. Εκτιμάται ότι κατά την οινοποίηση εκχυλίζεται μόνο το 30–40% των φαινολικών ενώσεων, ανάλογα με την τεχνολογία οινοποίησης.

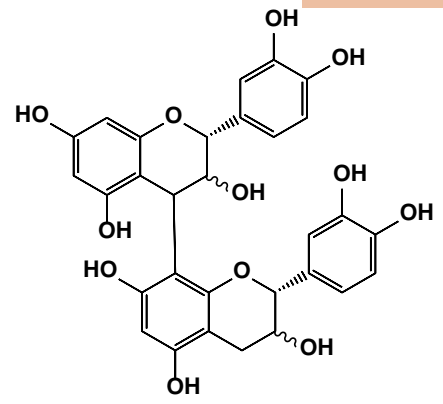
Μια πληθώρα πολυφαινολών έχει ταυτοποιηθεί στα στέμφυλα, οι κυριότερες εκ των οποίων είναι οι ανθοκυανίνες, τα υδροξυκινναμωικά οξέα και οι φλαβανόλες (κατεχίνες).

Οι κυριότερες ανθοκυανίνες που ανευρίσκονται στα στέμφυλα είναι γλυκοζίτες της μαλβιδίνης, της πετουνιδίνης, της πεονιδίνης και της δελφινιδίνης. Οι ανθοκυανίνες είναι υδατοδιαλυτές χρωστικές και παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον στην βιομηχανία τροφίμων ως φυσικά πρόσθετα.

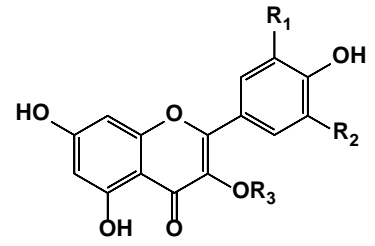


~~~~~ = : Catechin

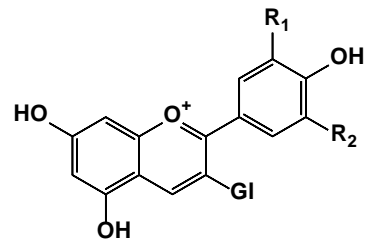
~~~~~ = : Epicatechin



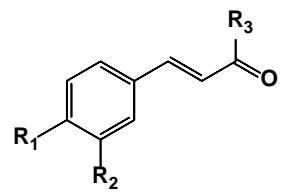
Proanthocyanidins



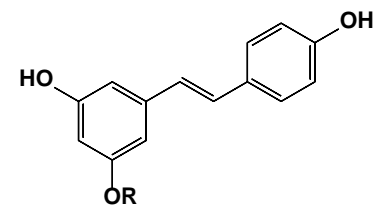
- R₁ = H, R₂ = H, R₃ = H: Kaempferol
- R₁ = HO, R₂ = H, R₃ = H: Quercetin
- R₁ = HO, R₂ = HO, R₃ = H: Myricetin
- R₁ = HO, R₂ = H, R₃ = RhaGlu: Rutin



- R₁ = OH, R₂ = H: Cyanin
- R₁ = OH, R₂ = OCH₃: Petunin
- R₁ = OCH₃, R₂ = OH, Paeonin
- R₁ = OH, R₂ = OH: Delphinin
- R₁ = OCH₃, R₂ = OCH₃: Malvin



- R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = HO: *p*-Coumaric acid
- R₁ = OH, R₂ = HO, R₃ = H: Caffeic acid
- R₁ = OH, R₂ = HO, R₃ = Tartaric acid: Caftaric acid
- R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = Tartaric acid: *p*-Coutaric acid



- R = OH: *trans*-Resveratrol
- R = glucose: *trans*-Piceid

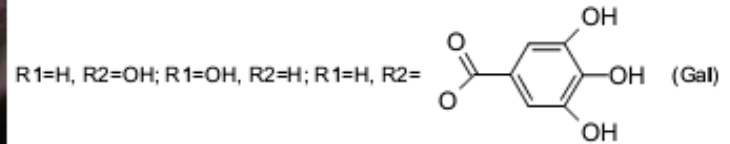
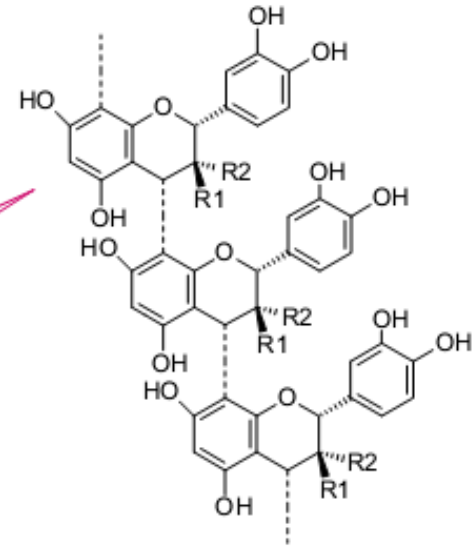
3. Πολυφαινολικά αντιοξειδωτικά & χρωστικές

Όσον αφορά στις φλαβονόλες (κατεχίνες), η υψηλότερη περιεκτικότητα βρίσκεται στα γίγαρτα, αλλά και οι φλοιοί περιέχουν σημαντικό ποσοστό. Υπάρχουν όμως ποιοτικές διαφορές στην σύσταση των επί μέρους ενώσεων.

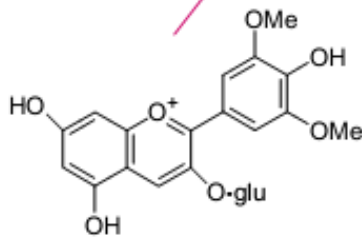
Τα στιλβένια είναι φυτοαλεξίνες και ο κύριος αντιπρόσωπος στα σταφύλια είναι η ρεσβερατρόλη, η οποία υπάρχει εν πολλοίς υπό την μορφή γλυκοζίτη. Οι βόστρυχοι περιέχουν και παράγωγα στιλβενίων (βινιφερίνες).

Οι φλαβονόλες που έχουν βρεθεί στα στέμφυλα είναι η καμφερόλη, η κερσετίνη, η μυρισετίνη και η ισοραμνετίνη. Αυτές οι ουσίες υπάρχουν κυρίως ως γλυκοζίτες και θεωρούνται ισχυρά αντιοξειδωτικά.

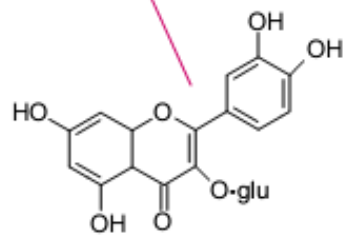
Οι ολικές εκχυλίσιμες πολυφαινόλες στα στέμφυλα υπάρχουν περίπου κατά 60–70% στα γίγαρτα και 28–35% στον φλοιό. Η συνολική πολυφαινολική περιεκτικότητα των γιγάρτων μπορεί ν' ανέλθει σε 14% επί ξηρού βάρους. Οι πολυφαινολικές ουσίες έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση, η οποία συσχετίζεται με την περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες.



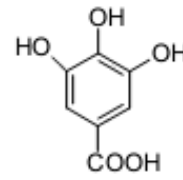
Proanthocyanidins
 Polymers mainly consisting of catechin, epicatechin and epicatechin gallate



Anthocyanins
 e.g. Malvidin-3-glucoside



Flavonols
 e.g. Quercetin glucoside



Hydroxy benzoates and Benzoic acids
 e.g. Gallic acid

3. Πολυφαινολικά αντιοξειδωτικά & χρωστικές

Η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος εκχύλισης πολυφαινολών από απόβλητα οينوποίησης είναι η εκχύλιση στερεού – υγρού. Η αποδοτικότητα της εκχύλισης μπορεί να βελτιστοποιηθεί μεταβάλλοντας βασικές παραμέτρους, όπως το τύπος του διαλύτη, το μέγεθος των σωματιδίων, η θερμοκρασία και ο χρόνος.

Εξαιτίας της πολικότητας των πολυφαινολών, κατάλληλοι διαλύτες είναι μίγματα αιθανόλης νερού. Η καθαρή ακετόνη ή μεθανόλη δεν είναι ικανοποιητικά αποδοτικοί διαλύτες. Τα μίγματά τους με νερό όμως μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση εκχύλισης.

Γενικά οι θερμοκρασίες εκχύλισης που επιλέγονται είναι μικρότερες των 80 °C, για να μην υπάρχει εκτενής αποικοδόμιση των θερμοευαίσθητων συστατικών. Επίσης, μακρά περίοδος εκχύλισης (> 5 ωρών) δεν είναι ευνοϊκή για την αύξηση της απόδοσης.

3. Τρυγικό οξύ

Η ανάκτηση του τρυγικού οξέος από οινολάσπες είναι μια καθιερωμένη διεργασία, κατά την οποία γίνεται εκχύλιση με αραιό HCl ή θερμό νερό και ακολούθως καταβύθιση με άλατα ασβεστίου.

Το θεικό οξύ χρησιμοποιείται για την ανάκτηση του τρυγικού οξέος από το τρυγικό ασβέστιο που σχηματίζεται. Το μέγεθος των κρυστάλλων του τρυγικού οξέος, η θερμοκρασία και το pH καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση ανάκτησης.

Μια άλλη μέθοδος ανάκτησης είναι η ηλεκτροδιάλυση με διπολικές μεμβράνες. Η μέθοδος δίνει υψηλής καθαρότητας τρυγικό οξύ, χωρίς την δημιουργία αλάτων ασβεστίου και χρήσης θεικού οξέος.

4. Γιγαρτέλαιο

Το γιγαρτέλαιο αποτελεί ήδη εμπορικό προϊόν σε ορισμένες χώρες και χρησιμοποιείται και στην παρασκευή καλλυντικών. Πρόσφατες μελέτες έχουν καταδείξει τις ενδιαφέρουσες βιοδραστικότητες του γιγαρτέλαιου.

Οι βιοδραστικότητες του γιγαρτέλαιου οφείλονται στην σύσταση των λιπαρών οξέων και στην περιεκτικότητά του σε αντιοξειδωτικά πολυφαινολικά. Τα γίγαρτα των σταφυλιών περιέχουν έως και 15% (β/β) έλαιο, το οποίο έχει υψηλά ποσοστά ακόρεστων λιπαρών οξέων, όπως το ολεϊκό και το λινολεϊκό. Αυτά τα οξέα αντιπροσωπεύουν περίπου το 90% του συνόλου.

Το λινολεϊκό οξύ βρίσκεται σε ποσοστό περίπου 60–78%, ενώ το ολεϊκό σε 10–24%. Το γιγαρτέλαιο περιέχει επίσης τα κορεσμένα παλμιτικό και στεαρικό, β-σιτοστερόλη και α-τοκοφερόλη, της οποίας η περιεκτικότητα είναι σχεδόν 3.8 mg ανά 100 g.

Βιβλιογραφία

Beres C., Costa G.N.S., Cabezudo I., da Silva-James N.K., Teles A.S.C., Cruz A.P.G., Mellinger-Silva C., Tonon R.V., Cabral L.M.C., Freitas S.P., **2017**. Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process: A review. **Waste Management**, 68, 581–594.

Muhlack R.A, Potumarthi R., Jeffery D.W., **2018**. Sustainable wineries through waste valorisation: A review of grape marc utilisation for value-added products. **Waste Management**, 72, 99-118.

Zacharof M.-P., **2017**. Grape winery waste as feedstock for bioconversions: applying the biorefinery concept. **Waste & Biomass Valorization**, 8, 1011–1025.